

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-88005

⑫ Int. Cl.⁴
C 08 F 2/50
// G 03 C 1/68

識別記号 庁内整理番号
7102-4J
8205-2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月17日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 光硬化樹脂組成物

⑮ 特 願 昭58-196085

⑯ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑰ 発 明 者 市 村 国 宏 茨城県筑波郡谷田部町5丁目630-2

⑱ 発 明 者 藤 井 圭 一 東京都練馬区東大泉4-8-3

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

⑳ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明 細 書

1. 発明の名称 光硬化樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A)重合能を有するエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物および(B)光重合開始剤からなる光硬化樹脂組成物において、3-ケトクマリン類とジアリールヨードニウム塩との組合わせを光重合開始剤とすることを特徴とする光硬化樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた感度を示す光硬化樹脂組成物、さらに詳しくは、3-ケトクマリン類とジアリールヨードニウム塩からなる組合わせを光重合開始剤として含有することを特徴とする光硬化樹脂組成物に関するものである。

光重合を原理とする光不溶性樹脂の感光速度を増大させるために、多くの研究がなされているが、その多くは紫外線に活性な光重合増感剤(開始剤)に関するものである。一方、感光性樹脂はフォトレジスト材料、インキ、塗料、ワニス、印刷製版材料などを越えて、レーザ光を用いる画像形成材料や銀塩に代る感光材料としても注目されているが、この新しい材料としての感光特性は従来のものでは甚だ不十分なものでしかない。そのため、感光波長領域を拡大し、しかも感光速度を飛躍的に増大させる必要がある。

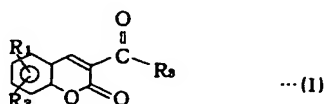
この場合、感光性樹脂の持つ優れた特性である高解像性と目的に適した諸物性をも兼ね備えていなければならないことは言うまでもない。

可視光線に感光する光重合性樹脂としてはいくつかの提案がなされている。その中で特開昭52-112681号公報においてはクマリン化合物を用いる感光性組成物が提案されている。また、特開昭58-15503号公報においては3-ケトクマリンに活性ハロゲン化合物を組合わせた感光性組成物が記載

されている。後者におけるハロゲン化合物としては、芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環にスルホニルクロル基、モノハロメチル、ジハロメチル、トリハロメチル基を少なくとも1つが結合した化合物が用いられている。しかしながら、レーザー用感光材料や銀塩代替材料などとして利用するにはなお一層高度化することが必要である。

本発明は、光分解により酸を発生するジアリールヨードニウム塩の増感分解反応を検討する過程の中で、3-ケトクマリン類が著しく効率良く増感分解をひき起こすことを見出し、その知見に基づき完成されたものである。

すなわち、本発明は、(A)重合能を有するエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物および(B)光重合開始剤からなる光硬化樹脂組成物において、一般式(I)



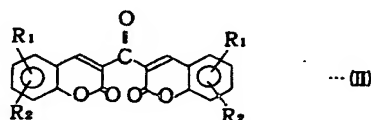
ン性不飽和結合を少なくとも1つ持つ化合物としては、ビニル系モノマーの他にオリゴマーを含み、さらには、高分子量化合物でもよい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、シアセトンアクリルアミド、N-ビニルカルバゾールなどの高沸点モノマーがあり、さらには、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトールなどのジあるいはポリ(メタ)アクリルエステル、さらには、(メタ)アクリル化されたエポキシ樹脂、ポリエステルアクリレートオリゴマー、(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマー、アクロレイン化ポリビニルアルコールなどをあげることができる。

光重合開始剤を構成する一般式(I)または(II)で表わされる3-ケトクマリンとしては、クマリンの

(式中、R₁、R₂ は水素原子、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基を示し、R₃は低級アルキル基またはアリール基を示す)

で表わされる3-ケトクマリン類または、

一般式(III)



(式中、R₁、R₂は前記と同じ意味を示す)

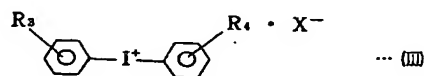
で表わされる3位にカルボニル置換されたビスクマリン類から選ばれた少なくとも1種の化合物およびジアリールヨードニウム塩からなる組合わせを光重合開始剤とすることを特徴とする光硬化樹脂組成物に関するものである。

本発明によれば、3-ケト置換クマリンとジアリールヨードニウム塩とからなる光重合開始系が極めて高い効率で機能するので、容易に可視光線に光不溶化する感光材料を製造することができる。

本発明の光不溶性樹脂組成物を構成するエチレ

ンベンゼン核にアルコキシ基またはジアルキルアミノ基が置換されていることが望ましい。具体的には一般式(I)で表わされる化合物の例としては、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-アセチル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(P-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリンがあり、また、一般式(III)で表わされる化合物の例としては、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)などをあげることができる。

次に、光重合開始系を構成する今一つの成分としてのジアリールヨードニウム塩は、一般式(IV)



(式中、R₃、R₄は水素原子、低級アルキル基、メトキシ基またはニトロ基を示し、X⁻はハロゲンイ

オン、 BF_4^- 、 PF_6^- または AsF_6^- を示す)

で表わされる化合物である。本発明で用いられる一般式(4)で表わされる化合物としては、

Macromolecules, 10, 1307 (1977) に記載の化合物、たとえば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル(p-アニシル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどのヨードニウムのホウフ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩およびクロリド、ブロミドをあげることができる。

本発明の光硬化樹脂組成物中含有される光重合開始剤の量は、光重合開始剤対エチレン性化合物の重量比で約1:5から約1:500までの広い範囲をとることが可能であり、好ましくは約1:10から約1:100の範囲である。また、光重合開始剤を構成する3-ケトクマリン類とジアリールヨードニウム塩との重量比は約10:1から約1:10までの範囲であり、好ましくは、約2:1から約

1:5までの範囲である。

本発明の光硬化樹脂組成物には所望に応じて着色剤として顔料もしくは染料を添加しても差しつかえない。さらには、公知のバインダー、熱重合禁止剤、可塑剤などの添加剤を必要に応じて加えても良い。

本発明の組成物に適した光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、高圧キセノン灯、ハロゲンランプ、蛍光灯のほかに、He-CdレーザやArレーザが利用できる。

本発明の光硬化樹脂組成物は従来の光重合性組成物よりも優れた感度を有しているので、平版または凸版用製版材料、レリーフの作製、非銀塩画像の作成、プリント配線板の作成など幅広い分野に応用できるほか、レーザ光にも感光することから、ネガレスでの製版用としても有効である。

以下、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

クロロメチルスチレンとメタクリル酸メチルとの50:50共重合体1.26gをジメチルホルムアミド20gに溶解し、これにクロロメチルスチレン単位に対して1.5倍モルのメタクリル酸カリウムを添加して75°Cで4時間攪拌した。反応液から分離し精製したポリマーのジオキサン溶液を調製し、次いで、これにポリマーに対して10重量%のジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェートと5重量%のビス(7-ジエチルアミノ-3-クマリル)ケトンを添加して感光液とした。この溶液を陽極酸化アルミ板にスピン塗布し、コダックステップタブレットNo.1越しに露光して感度を測定したところ、市販のポリビニル桂皮酸系感光材〔東京応化工業㈱:TPR〕の約128倍の感度を示した。この感度は、脱気真空下でもほとんど変化しなかった。また、この感光性樹脂組成物をガラス板に塗布し、アルゴンレーザの488nmの光(0.28mW/cm²)を照射して残膜率を測定したところ、約10mJ/cm²の露光量でほぼ定量的に不溶化

し、1mJ/cm²の露光量で約20%の残膜が認められた。

実施例 2

クロロメチルスチレンとメタクリル酸メチルとの50:50共重合体とアクリル酸カリウムとの反応で得たポリマーと、ポリマーに対して10重量%のジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェートと5重量%のビス(7-ジエチルアミノ-3-クマリル)ケトンとからなる感光性樹脂組成物のジオキサン溶液を調製し、その感度を測定したところ、TPRの約256倍の感度を示した。

実施例 3~6

実施例1で用いたポリマー1部、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン0.01部および図1に示すヨードニウム塩のジオキサン溶液を調製し、その感度をXe光源を用いて測定した。結果を表1にまとめた。

表 1. 感光性樹脂組成物の相対感度

実施例	ヨードニウム塩	TPR相対感度
1	$(C_6H_5)_2I^+ \cdot PF_6^-$	32
2	$(m-NO_2C_6H_4)_2I^+ \cdot PF_6^-$	32
3	$(t-BuC_6H_4)_2I^+ \cdot PF_6^-$	16
4	$CH_3OC_6H_4-I^+-C_6H_5 \cdot BF_4^-$	16

実施例 7

ポリメタクリル酸ベンジル一部、ペンタエリスリトールトリアクリレート1部、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン0.1部およびジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロホスフェート0.1部からなる感光性樹脂組成物のジオキサン溶液を調製し、これを陽極酸化アルミ板上に塗布して感度を測定した。その結果、TPRに対して約4倍の感度を示した。

特許出願人 工業技術院長 川 田 裕 郎

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所
岡 太